

1/2 (1/1 WPI) - (C) WPI / DERWENT

AN - 1968-15968Q [00]

PR - DE1962B068324 19620804

TI - Higher fluoroalkane derivatives produced by

IW - HIGH FLUOROALKANE DERIVATIVE PRODUCE

PA - (BLOC ) BLOCHL W

PN - DE1443445 B 00000000 DW196800 000pp

ORD - 1900-00-00

FS - CPI

DC - A00

AB - DE1443445 Mono- and difunctional perfluoroalkene derivatives produced by electrolysis of the relevant acids or their derivatives alone or in admixture with other substituted or unsubstituted carboxylic acids or their derivatives.

- Good yields of the desired alkanes of any length; few side reactions; low current demands. (cf. US. 2,606,206).

- As, or in prodn. of surfactants and in mfg. thermally and chemically resistant polymers.



51

Int. Cl.:

C 07 c

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 12 o - 11

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 443 445

Aktenzeichen: P 14 43 445.8 (B 68 324)

Anmeldetag: 4. August 1962

Offenlegungstag: 21. November 1968

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von mono- und difunktionellen Fluoralkanderivaten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Blöchl, Walter, 7500 Karlsruhe

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Erfinder ist der Anmelder

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 13. 2. 1968

ORIGINAL INSPECTED

• 11. 68 809 809/1106

6/110

Verfahren zur Herstellung von mono- und  
difunktionellen Fluoralkanderivaten

Mono- und difunktionelle perfluorierte organische Verbindungen mit längerer Kohlenstoffkette sind technisch außerordentlich interessante Verbindungen. Sie werden u.a. als grenzflächenaktive Stoffe oder zum Aufbau derselben eingesetzt. Die Verwendung perfluorierter mono- und difunktioneller Fluoralkane zum Aufbau von Polymeren bringt wesentliche Vorteile an Hitze- und Chemikalienbeständigkeit mit sich. Die Ester und Amide von höheren  $\omega$ -Perfluordicarbonsäuren stellen Schmieröle mit außergewöhnlichen Eigenschaften dar. Eine Herstellung langkettiger Perfluoralkanderivate ist derzeit sehr mühsam und die erreichbaren Ausbeuten sind gering. So werden z.B. lt. USA- Patentschrift 2.717.871 für die Herstellung von Perfluorcaprylsäurechlorid durch Elektrofluorierung nur 11 % und beim Einsatz von Caprylsäure nur 4 % als Ausbeute angegeben. Zieht man den hierbei außergewöhnlich hohen Stromverbrauch in Betracht, so sieht man, daß über diesen Prozeß längerkettige Perfluoralkanderivate nur mit sehr hohen Energiekosten erhältlich sind. Angaben über Ausbeuten bei der Elektrofluorierung von längerkettigen Dicarbonsäuren fehlen in den einschlägigen Patentschriften fast vollständig, z.B. in der USA-Patentschrift 2.606.206 zur Herstellung von Perfluorsebacinsäure. Die Ausbeuten sind jedoch keinesfalls höher als bei monofunktionellen Verbindungen gleicher Kettenlänge.

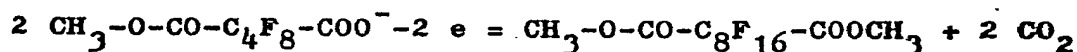
Das vorliegende Verfahren bezieht sich erfindungsgemäß auf eine elektrochemische Substitutionsreaktion zur Umwandlung von Perfluor-mono- und Perfluordicarbonsäuren in mono- und

difunktionelle Perfluorkohlenstoffderivate mit längeren Kohlenstoffketten:

F. Swarts beschrieb 1933 im Bull. soc. chim. Belg. 42, 102 die Synthese von Hexafluoräthan aus Trifluoressigsäure oder deren Salze nach einer modifizierten elektrochemischen Methode nach Kolbe. Obwohl es sich hier um die Rekombination von zwei Trifluormethylradikalen handelt, kann nicht ohne weiteres daraus geschlossen werden, daß höhere Perfluoralkanketten nach derselben Reaktion rekombinieren, da die Möglichkeit zur Olefinbildung unter den üblichen Elektrolysebedingungen besteht und Nebenreaktionen mit den funktionellen Gruppen oder dem Lösungsmittel eintreten. Daß sich Perfluorcarbonsäuren mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen unter Bedingungen der Bildung von Perfluoralkylradikalen ganz anders verhalten als Trifluoressigsäure, zeigt die Pyrolyse ihrer Natriumsalze. Der Reaktionsmechanismus verläuft bei Trifluoressigsäuresalzen zunächst wie bei den höheren Dicarbonsäuren unter intermediärer Perfluoralkylradikalbildung. Diese Radikale rekombinieren bei der Trifluoressigsäure im hohen Maße unter Aufbau von  $C_2$ -Verbindungen und liefern nur geringe Mengen von Methanderivaten. Gegenteilig verhalten sich höhere Perfluorcarbonsäuren. Sie bilden fast ausschließlich Olefine, die aus dem Zerfall des Radikals entstehen. Genauso verhalten sich alle - auch auf andere Weise erzeugten - Perfluoralkylradikale mit mehr als einem Kohlenstoffatom. Z.B. führen die Versuche zur Herstellung von  $CF_3Li$  fast ausschließlich zur Bildung von Tetrafluoräthylen unter Kohlenstoffkettenaufbau.

Die bei tiefen Temperaturen beständigen Perfluoralkyllithiumverbindungen mit höherer Kohlenstoffzahl zerfallen jedoch bei Raumtemperatur in die Olefine, die dieselbe Kohlenstoffanzahl, wie die Ausgangsradikale besitzen. Man sollte daher erwarten, daß freie Perfluoralkylradikale mit mehr als 2 Kohlenstoffatomen zu Olefinen zerfallen und Rekombination nur

im geringen Maße auftritt. Es wurde nun gefunden, daß Perfluor-carbonsäuresalze in wässrigen und nicht wässrigen Elektrolyten gelöst im Gemisch mit einem größeren Überschuß einer nicht fluorierten oder fluorierten Carbonsäure oder ihrer Salze bei der Elektrolyse an Platin- oder Kohlenanoden oder an anderen für die Kolbesynthese geeigneten Elektroden, in guten Ausbeuten Perfluoralkanderivate ergeben, die den Säurerest, der im Überschuß zugemischten Säure als funktionelle Gruppe tragen. Als Ausgangsmaterial eignen sich besonders die sauren Derivate der Perfluordicarbonsäuren, wie zum Beispiel die Salze der Halbester oder der Halbamide, die erfindungsgemäß in wässrigen oder nicht wässrigen Elektrolyten elektrolysiert unter Aufbau ihrer Kohlenstoffkette höhere Dicarbonsäurederivate liefern:



Da die meisten Halbderivate der Perfluordicarbonsäuren unbeständig sind, muß meist in nicht hydrolysierenden Elektrolyten, z.B. in Methanol, Dimethyldiglycoläther oder Acetonitril unter Wasserausschluß gearbeitet werden. Auf diese Weise erhält man ausschließlich ein einheitliches Aufbauprodukt.

Man kann jedoch ohne weiteres die neutralen Derivate der Perfluordicarbonsäuren, z.B. die Ester, einsetzen und diese in Wasser emulgiert oder in nicht wässrigen Lösungsmitteln gelöst durch das an der Kathode entstehende Alkali während des Prozesses verseifen. Die gesamte, im Elektrolyten enthaltene Alkalisalzmenge soll im Verhältnis zum Estergehalt des Elektrolyten umso geringer sein, je geringer der Anteil an höheren Aufbauprodukten im Endprodukt sein soll. Bei hohem Alkaligehalt treten in zunehmendem Maße die Teilnahme der Reaktionsprodukte an weiteren Aufbauschritten in den Vordergrund, was

selbst aus niedrigen Perfluordicarbonsäureestern in einer Ver-  
fahrensstufe zu langkettigen  $\alpha, \omega$ -Dicarbonsäuren führt, Der  
Einsatz freier Perfluordicarbonsäuren oder ihrer Salze erlaubt  
bei Spannungen um 6 Volt zu arbeiten, wobei die Aufarbeitung  
des Reaktionsgemisches sehr erleichtert ist. Dieses im Wasser  
gelöste Gemisch kann durch Ansäuern von den höheren Homologen  
der Perfluordicarbonsäuren durch einfaches Fällern befreit  
werden. Bei allen Umsetzungen der Perfluordicarbonsäuren  
oder ihrer Derivate, bei denen die Möglichkeit zur weiteren  
Reaktion der entstehenden Produkte besteht, muß man auf eine  
genaue Einhaltung der Umsatzquote achten und den Elektrolyten  
laufend von den gebildeten Reaktionsprodukten durch geeignete  
Maßnahmen freihalten, z.B. durch Extraktion, Kristallisation  
oder Rektifizieren aufarbeiten und dabei die niedrig moleku-  
lären Einsatzmaterialien oder Zwischenprodukte zusammen mit dem  
Elektrolyten in die Zelle zurückführen.

Je geringer der Umsatz vor der Raffination des Elektrolyten  
ist, desto höher sind die Ausbeuten an dem gewünschten Produkt  
und desto geringer sind die Verunreinigungen an höheren Homo-  
logen.

Am vorteilhaftesten werden höhere Aufbauprodukte schon in der  
Zelle durch Extraktionsmittel aufgenommen oder durch Kristalli-  
sation an Kühlfingern entfernt. Der Betrieb der Elektrolyse-  
zelle unter gleichzeitiger flüssig-flüssig-Extraktion des Elek-  
trolyten erlaubt die einfachste Aufarbeitung, da die Kationen  
nicht aus der Zelle entfernt werden.

Setzt man Perfluordicarbonsäuren, ihre sauren Derivate oder  
unter Verseifungsbedingungen ihre neutralen Derivate z.B. ihre  
Ester, Amide, Salze oder Nitrile mit monofunktionellen Per-  
fluorcarbonsäuren, in wässrigen oder nicht wässrigen Elek-

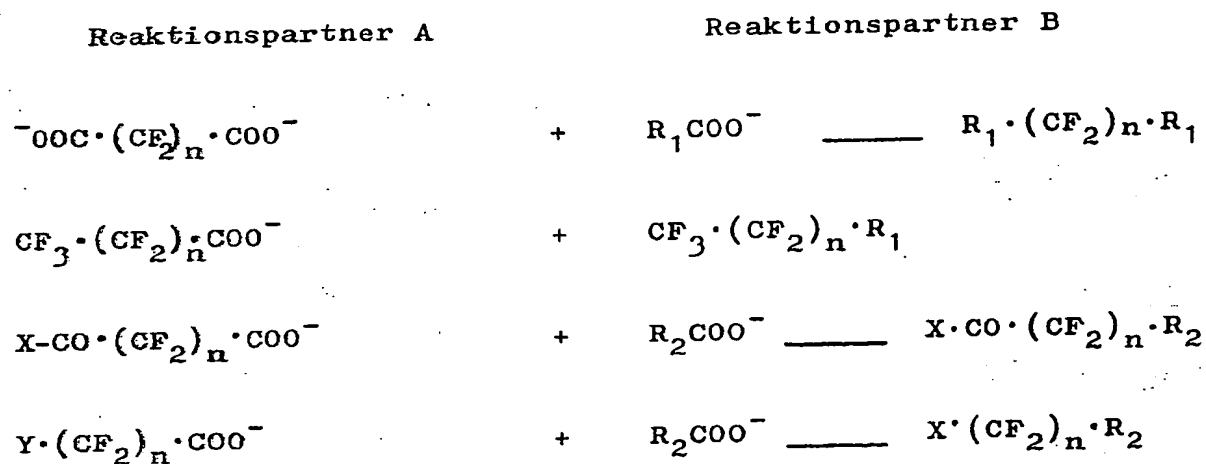
trolyten an der Anode um, so erhält man Perfluormonocarbonsäuren mit längerer C-Kette im Säurerest als die Ausgangsprodukte oder deren Derivate in wechselnden Mengen neben den Kupplungsprodukten der einzelnen Verbindungen mit sich selbst. Hat man eine langkettige Perfluordicarbonsäure nach dem beschriebenen Verfahren aufgebaut, so kann man aus einem Gemisch mit 10-fachem molarem Überschuß an kurzkettiger billiger Perfluormonocarbonsäure z.B. der Perfluoressigsäure außerordentlich hohe Ausbeuten an langkettiger Perfluormonocarbonsäure erhalten.

Führt man die Elektrolyse mit einem Gemisch perfluorierter Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivaten zusammen, vorteilhaft mit einem Überschuß aliphatischer substituierter oder nichtsubstituierter Mono- oder Dicarbonsäuren oder den sauren Derivaten der Dicarbonsäuren durch, so erhält man Derivate von Perfluoralkanen, die am Perfluorcarbonsäurerest statt der Carboxylgruppe, bei Verwendung von Perfluordicarbonsäure auch statt einer oder zweier Carboxylgruppen, den Rest der im Überschuß eingesetzten aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure enthalten. Dabei können nicht fluoriierte Dicarbonsäuren sowohl mit einer Carboxylgruppe als auch mit beiden umgesetzt werden. Um das gewünschte Produkt in genügend hohen Ausbeuten zu erhalten, muß man für eine der beiden Gemischkomponenten größere Verluste in Kauf nehmen. Die optimale Wahl des Gemischverhältnisses wird durch die jeweiligen ökonomischen Verhältnisse diktiert, wobei die billigere Komponente und elektrische Energie zu Gunsten höherer Ausbeuten, bezogen auf die teurere Komponente, geopfert wird.

Oft ergibt sich die beste Ausbeute dadurch, daß man in einem Reaktor Aufbau- und Substitutionsreaktion gleichzeitig ablaufen läßt.



Als Substitutionspartner eignet sich die größte Zahl der aliphatischen Carbonsäuren. In Tabelle I sind die wichtigsten Beispiele für typische Substitutionsreaktionen angeführt, die auch für homologe Verbindungen Gültigkeit haben und folgende Reaktionen betreffen:



n ist gleich oder größer als 2

X kann sein Hydroxyl, Alkoxyl, Phenoxyl, Aminogruppe, N-Dialkylaminorest, Amino-N-acylrest, N-Alkylaminorest.

Y kann sein Cl, Br, J, H oder organischer Säurerest wie in Tabelle 1 aufgeführt.

$\text{R}_f$  bedeutet Perfluoralkylrest oder Perfluorchloralkylrest, worin höchstens auf 2 bis 3 Fluoratome ein Chloratom kommt.

Für  $\text{R}_2 \text{COOH}$  als Reaktionspartner B kann auch  $\text{R}_f \cdot \text{COOH}$  genommen werden.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**